

· 研究简报 ·

高分子镍催化剂催化甲醇羰基化制备乙酸*

潘平来 柳忠阳 黄茂开 袁国卿**

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

关键词 高分子镍催化剂, 羰基化

醇类的羰基化反应早在 50 年代初就开始研究, Reppe^[1] 等人研究发现周期表中第八族金属元素的羰基化物对甲醇羰基化有很好的催化作用, 它们的活性顺序为 $\text{Ni} > \text{Co} > \text{Fe}$, 1960 年左右德国 BASF 公司将碘化钴催化剂应用到工业化生产, 之后, 美国孟山都公司^[2] 研制了以铑化合物为催化剂的羰基化反应, 反应条件温和, 转化率与选择性均在 99% 以上, 是目前国际工业上普遍采用的技术路线。

由于铑在世界上产量少, 其价格昂贵, 在催化反应中须加上庞大的催化剂分离回收装置, 无疑为甲醇羰基化反应的工业系统增加了复杂性。采用镍为主体的催化剂在反应中的实施无可置疑是一个很好的改进路线之一, 它也是近几年来国际上进行的对醋酸工艺改良的新探索^[3]。

自 80 年代初以来, 我们以共聚物配体为基础研制了一批高分子铑催化剂^[4], 大量的结果表明, 该系列催化剂的催化效率良好。本文旨在前期工作基础上, 进一步探索采用不同配比的高分子配体与镍化合物形成的配合物, 这类配合物作为甲醇羰基化反应的主体催化剂, 在使用活性和反应条件方面都显示了较为独特的性能。

1 共聚物的制备

共聚物单体采用 2-乙烯吡啶与丙烯酸甲酯利用溶液法聚合, 苯为溶剂, 以单体总量 1% 的偶氮二异丁腈为引发剂, 反应温度为 65℃。两种单体以不同配料比制备成一系列组成含量不同的 2-乙烯吡啶 (P)-丙烯酸甲酯 (M) 共聚物 (PM), 产物经乙醚沉淀, 再经丙酮溶解, 反复溶解沉淀三次后, 置真空减压干燥至恒重。

2 镍配合物的制备

以 0.08 g NiCl 和 1 g 共聚物配体溶解于乙醇中, 在 50℃ 的条件下, 用 CO 气体保护, 回流 3 h, 冷却至室温, 加入少许四苯硼钠后有黄绿色胶状沉淀物, 将沉淀物用 0℃ 的甲醇洗涤数次后, 于真空干燥至恒重, 即得到在空气中可稳定存在的固体催化剂。

3 甲醇羰基化反应

甲醇羰基化反应在 FT-250 型锆质反应釜中进行, 反应物为甲醇和助催化剂碘甲烷, 用 CO 气体反复洗涤釜内空气, 充压至 6.0 MPa, 升温即可反应。参加反应的原料和产物采用 103 型气相色谱仪(上海分析仪器厂)鉴定, 色谱条件为: 固定相为 GDX-203 (改性), 柱长 2 m, 柱温 150℃, 氢气为载气, 流速 40 ml/min, 热导池鉴定器。

* 1994-11-29 收稿;国家自然科学基金资助项目; ** 通讯联系人

4 配体与相应的配合物性能的关系

表 1 为共聚物组成与配合物络合镍含量。

Tab. 1 Composition of copolymer ligands and nickel content in the complexes

Sample	Ligand	P (mol%)	M (mol%)	Complex	Nickel content in complex (wt%)
1	PM-1	82.5	17.5	PMNi-1	3.20
2	PM-2	73.4	26.6	PMNi-2	3.17
3	PM-3	51.7	48.3	PMNi-3	3.16
4	PM-4	38.1	61.9	PMNi-4	3.17
5	PM-5	27.6	72.4	PMNi-5	3.19

P: 2-Vinylpyridine; M: Methyl acrylate

图 1 是 PMNi 配合物催化甲醇羰基化活性与催化剂配体组成的关系。由图 1 可以看到,其活性随配体中M单元的含量增高而增高。

这一结果与我们以往研究的结果相一致^[5],由于 PM 配体是采用自由基聚合的共聚物,乙烯吡啶与丙烯酸甲酯在共聚物中呈无规排列,当 Ni^{+2} 与配体配位时,其首先将选择配位能力强的相邻的吡啶 N 配位,而形成双 $N \rightarrow Rh$ 键的八元环螯合型配合单元。随着配体中丙烯酸甲酯 (M) 单元的 增加,其聚合物中 $(-P-P-)$ 相连的几率将大大减少,而 $(-M-P-M-)$ 的相连形式随着丙烯酸甲酯在共聚物中含量的提高而增加,在本文所采用的条件下,不能与两个氧配位形成稳定的双 $O \rightarrow Ni$ 键螯合型配合物^[6]。所以,在配合物中应存在两种配位形式,即双 $N \rightarrow Ni$ 配合单元和 $N \rightarrow Ni, O \rightarrow Ni$ 配合单元。这一结果可以从表 2 配体和配合物的 XPS 研究结果得到证实,如表 2 所示。配合物中 N_{1s} 结合能比相应的配体 N_{1s} 结合能提高 0.7eV。同样, O_{1s} 结合能也增加了 1.3eV。说明 N 和 O 作为给体,在配合物形成过程中,伴有 N 和 O 原子上的电荷转移,即给出电子参与了与 Ni 的配位。作为受体的 Ni 原子,其结合能由 $NiCl_2$ 的 482.9 eV 变为配合物的连续波,这是 Ni 配合物的一种常见的现象。在 Ni 与配体形成的两种配合单元中,其中 $N \rightarrow Ni, O \rightarrow Ni$ 螯合型配合单元的数量应随配体中乙烯吡啶含量的减少而增加,在这种配合形式中,配位能力强的 $N-Ni$ 键对催化剂的稳定性起着主导作用,而相应配位能力较弱的 $O \rightarrow Ni$ 由于在反应中易于离解,而有利于助催化剂碘甲烷的加成,使催化活性得以提高,图 1 的结果正是说明了这一点。

5 反应组成与反应时间的关系

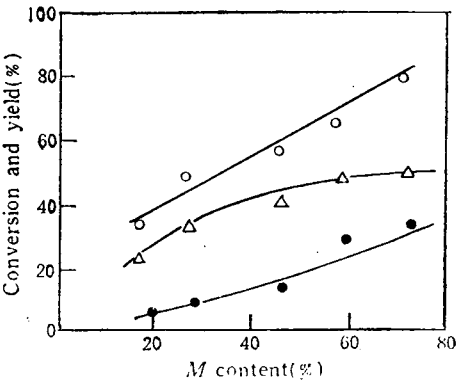


Fig. 1 Relationship between activity of complexes and M content of copolymer ligands
Reaction conditions: MeOH = 3.43 mol;
 $CH_3I = 0.53$ mol; $P_{CO} = 6.0$ MPa; 165°C

Tab. 2 Binding energy of ligand and complex

Sample	N _{1s} (eV)	O _{1s} (eV)	Ni _{2p} (eV)
PM	398.5	531.0	
PMNi-3	399.2	532.3	continuous
NiCl			482.9

图 2 是 PMNi 配合物催化甲醇羰基化制备乙酸中反应组成与反应时间的关系。如图 2 所示,反应一段时间后,反应产物为水、乙酸甲酯、乙酸和未参加反应的甲醇及助催化剂碘甲烷,在整个反应系统中未发现其他副产物,其选择性大于 98%。

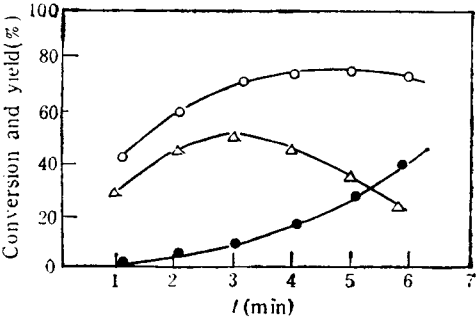
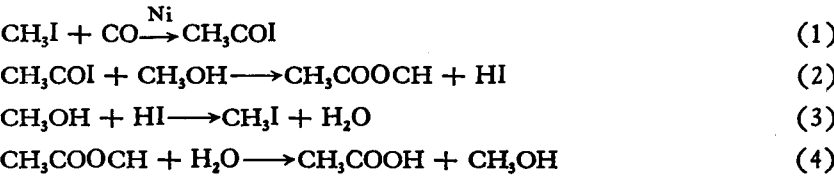


Fig. 2 Relationship between carbonylation of methanol over PMNi-5 complex and reaction time
Reaction conditions: MeOH = 3.43 mol; CH₃I = 0.53mol; P_{CO} = 6.0 MPa; 165℃
Complex: PMNi-5, Ni = 1.6 × 10⁻³mol

在反应的初始阶段,反应生成物为乙酸甲酯,随着反应时间的推移,乙酸甲酯渐渐变为乙酸,其中中间产物乙酰碘的生成速度是决定甲醇羰基化合成乙酸的关键因素。其反应过程如下:



在本系列配合物催化甲醇羰基化反应中,无须加碘化氢和水,只要一定量的碘甲烷作助催化剂,在相对温和的条件下就能顺利地催化甲醇羰基化,该系列催化剂具有良好的活性和催化选择性。

6 PMNi 催化剂的抗毒性

一般而言,在甲醇羰基化反应中,催化剂的中毒失活^[7],尤其是硫化物的中毒是一个十分突出的问题,硫、氧、氯易与催化剂的中心金属发生作用,而导致催化剂的失活。

我们选择了不同的含硫化合物加入反应体系中,如表 3 所示,较为系统地考察了反应介质中硫含量的变化对催化剂的影响,在表 3 的反应条件下,PMNi 催化剂对硫化物具有良好的适应性。

Tab. 3 Relationship between sulphur compounds content and carbonylation of methanol

Sulphur compound	H ₂ S	S	H ₂ SO ₄	C ₂ H ₅ SH	Na ₂ S	None
Content (10 ⁻⁶ g/l)	80	342	375	506	600	0
Methanol conv. (%)	92	91	90	92	92	92

Reaction Conditions: CH₃OH = 3.43mol; CH₃I = 0.53mol; P_{CO} = 6.0MPa; 165°C Complex: PMNi-4, Ni = 1.8 × 10⁻³ mol; 5h

参 考 文 献

- [1] Repple W. *Ann Chem*, 1953, 1: 592
- [2] Roth J F, Craddock J H, Hershman A, *et al. Chem Tech*, 1971, 1:600
- [3] 王旭华,贾肇华,王宗悦. 天然气化学,1990,3: 20
- [4] 袁国卿. 科学通报,1986,14: 1077
- [5] 袁国卿. 结构化学,1986,5: 209
- [6] 袁国卿,柳忠阳,潘平来等. 高技术通讯,1993,8: 25
- [7] 刘金尧. 分子催化,1987,2: 101

STUDY OF CARBONYLATION OF METHANOL TO ACETIC ACID CATALYZED BY A POLYMER-NICKEL COMPLEX

PAN Pinglai, LIU Zhongyang, HUANG Maokai, YUAN Guoqing

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080)

Abstract A nickel complex of linear 2-vinylpyridine-Methyl Acrylate copolymers has been found to be able to catalyze the carbonylation of methanol to produce acetic acid in a mild conditions. Experimental results show that the polymer-nickel complex contains two kinds of coordination bonds, N→Ni and O→Ni. Catalytic activity of the complex is increasing with the augmentation of O→Ni bond. And it also shows that the complex has a resistant effect on poisoning of sulphur compounds.

Key words Polymer-Nickel catalyst, Carbonylation